

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP3244666

Publication date: 1991-10-31

Inventor: ISOZAKI OSAMU

Applicant: KANSAI PAINT CO LTD

Classification:

- International: *C08K3/10; C08K5/07; C08K5/10; C08L43/00; C08L43/04; C08L101/10; C08K3/00; C08K5/00; C08L43/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08K3/10; C08K5/07; C08K5/10; C08L43/04; C08L101/10*

- european:

Application number: JP19900042917 19900223

Priority number(s): JP19900042917 19900223

Report a data error here

Abstract of JP3244666

PURPOSE:To improve the storage stability by adding a stabilizing agent to a curable composition containing an alkoxyasilane- and/or hydroxysilane- containing resin and a metal chelate compound. **CONSTITUTION:**An alkoxyasilane- and/or hydroxysilane-containing resin (A) (e.g. an acryloxypropyltrimethoxysilane polymer) is mixed with a metal chelate compound (B) [e.g. this (ethylacetoacetate)aluminum] and a stabilizing agent (C) to produce a curable composition. The stabilizing agent used is a compound capable of forming a stable keto-enol tautomer with the metal chelate compound, the examples including acetylacetone, ethyl malonate, and salicylaldehyde. The obtained curable composition can be stably stored for a long period of time and can be suitably used as a liquid paint, etc.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑤ 日本国特許庁(JP)

⑥ 特許出願公開

④ 公開特許公報(A) 平3-244666

⑦ Int. Cl.³ 3/10 3/10 5/10 5/10 43/04
 C 08 L 101/10
 C 08 K 3/10
 C 08 L 43/04

3/10 3/10 5/10 5/10 43/04
 KAC
 LKA

3/10 3/10 5/10 5/10 43/04
 8016-4J
 8016-4J

⑧ 公開 平成3年(1991)10月31日

審査請求 未請求 請求項の枚数 1 (全5頁)

⑨ 発明の名称 硬化性組成物

⑩ 特 願 平2-42917

⑪ 出 願 平2(1990)2月23日

⑫ 発 明 者 磯 崎 理 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑬ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

1. アルコキシシラン及び/又はヒドロキシシラン基含有樹脂及び金属キレート化合物を含有する組成物に、硬化剤を添加することを特徴とする硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は硬化性組成物に関する。

(従来の技術とその問題点)

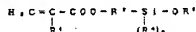
従来アルコキシシラン及び/又はヒドロキシシラン基含有重合体にアルミニウムキレート化合物を配合してなる硬化性組成物は特開昭60-67553号公報で公開である。しかしながら、該硬化性組成物を長期貯蔵すると、該重合体の硬化反応が徐々に進行し、系が増粘、ゲル化を起すという問題点が懸念されていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、長期貯蔵安定性に優れた硬化性組成物を開発するために鋭意研究を重ねた結果、硬化剤を特定のアルコキシシラン基含有重合体に添加することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明はアルコキシシラン及び/又はヒドロキシシラン基含有樹脂(以下、このものを「シラン基含有樹脂」と略す。)及び金属キレート化合物を含有する組成物に、硬化剤を添加することを特徴とする硬化性組成物に関する。

本発明におけるシラン基含有樹脂は、好ましくは一般式



(一般式において、R¹ は水素またはメチル基、R² は炭素数1〜8の炭化水素基、R³ は炭素数1〜10の炭化水素基、R¹ はOR⁴基及び/または炭素数1〜8の炭化水素基である。)

で表わされるアクリル系シランモノマーの単体重合体もしくはこのものと他の重合性モノマー

特開平3-24466 (2)

との共重合体である。

上記一般式で表されるアクリル系シランモノマーにおいて、 $-R^1-$ (炭素数1～5の炭化水素基) としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、1, 2-, 1, 3-, 2, 3-アブレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基などがあり、 $-OR^2$ (R^2 は炭素数1～10の炭化水素基) としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基などが好適である。また、 R^1 はその一部もしくは全部が炭記- OR^2 と同じであるか、もしくは炭素数1～6の炭化水素基である。具体的には、例えば、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、メタクリロキシエチルトリブトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシブチルトリメトキシシラン、アクリロキシテトラメチレントリブトキシシラン、メタクリロキシテトラメチレントリブトキシシランなどがあげられ、このうち、特に、アクリロ

キシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシブチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリブトキシシランが好適である。

また、上記アクリル系シランモノマーと共重合して使用できるその他の重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸トリブチル、アクリル酸オクチルなどのアクリル酸のアルキル (炭素数1～20) エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸トリブチル、メタクリル酸オクチルなどのメタクリル酸のアルキル (炭素数1～20) エステル、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどの水酸基含有重合性モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミ

ド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、 N -メチロールアクリルアミドなどのアミド系重合性モノマー、スチレン、スチレン誘導体、酢酸ビニル、ビニルシブツルエーテル、アクリロニトリル、ジニルベンゼンなどがあげられるが、これらのみに限定されるものではない。

本発明においてシラン基含有樹脂として、アクリル系シランモノマーのみからなる重合体に対して、他の重合性モノマーを共重合させたものが、期待した樹脂の樹脂的性質などにおいてすぐれており、共重合させる両者の割合は特に制限されないが、両者の合計重量にもとづいて、アクリル系シランモノマー3%以上、特に10～30%、他の重合性モノマー97%以下、特に90～70%の範囲が好ましい。これらの重合体は一般的な方法、条件で製造することができ、その数平均分子量は約3000～10000の範囲が好ましい。

本発明で用いる金属キレート化合物は、その分

子中に水酸基およびアルコキシ基を有しないことが必要である。なぜならば、水酸基、アルコキシ基が含まれていると前記シラン基含有樹脂の硬化反応速度が早すぎて、これらを重合してから使用するまでの時間が短く、製品の管理が困難となるので好ましくなく、しかも形成した樹脂の平滑性が劣化するものである。

本発明で用いる金属キレート化合物は好ましくはアルミニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物及びジルコニウムキレート化合物の少なくとも一種の化合物である。該金属化合物としては例えば特開平1-129060号公報記載のものが使用でき、具体的にはトリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、モノアセトアセトナト・ビス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (n -プロピルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (イソプロピルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (n -ブチルアセトアセテート) アルミニウム、モノニルアセトアセテート・ビス (アセトアセテート) ア

特開平3-244666 (3)

ルミニウム、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム、トリス（プロピオンアセトナト）アルミニウム、アセチルアセトナト・ビス（プロピオンアセトナト）アルミニウム、テトラキス（エチルアセトアセトナト）チタニウム、テトラキス（アセチルアセトナト）チタニウム、テトラキス（n-プロピルアセトアセトナト）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセトナト）ジルコニウムなどが好適に挙げられる。

金属キレート化合物の配合量は、前記シラン系含有樹脂の固形分100重量部に対して0.01～30重量部程度とするのが適当である。この範囲より少ないと耐腐蝕性が低下する傾向にあり、又この範囲より多いと硬化物中に残存して耐水性を低下させる傾向にあるので好ましくない。好ましい配合量は0.1～10重量部で、より好ましい配合量は1～5重量部である。

本発明で用いる硬化剤は、前記金属キレート化合物と安定なケトン・エノール互変異性体を形成

し得る化合物である。具体的にはβ-ジケトン類（アセチルアセト~~ン~~ベンゾイルアセトン、等）、アセト酢酸エステル類（アセト酢酸メチル等）、マロン酸エステル類（マロン酸エチル等）、及びβ位に水酸基を有するケトン類（グライセリンアルコール等）、β位に水酸基を有するアルデヒド類（ナリチルアルデヒド等）、β位に水酸基を有するエステル類（サリチル酸メチル）等を使用することができる。

上記硬化剤の配合量は、前記金属キレート化合物固形分100重量部に対して約10～5000重量部、好ましくは約50～1000重量部の範囲である。配合割合が約10重量部より少ないと耐腐蝕安定性が有り、逆に配合割合が約5000重量部より多くなると耐腐蝕安定性に対する向上効果が小さくなり、しかもこのものを多量に使用するので製品コストが高くなるという欠点があるので好ましくない。

本発明の組成物は、上記両成分を混合することによって得られ、これらを混合するにあたって適

当の塗料用有機溶剤を使用でき、さらに、着色顔料、體質顔料、メタリック顔料、クレーパー、塗面調整剤などを必要に応じて配合することもできる。

本発明に係る硬化性組成物は特に塗料の塗料として使用することが好適である。このものの貯蔵安定性は、例えば室温（20～30℃）で40日間を経過しても粘度上昇が殆ど認められないのである。したがって、該組成物の塗工工程の管理は極めて容易に行うことができる。

〔実施例〕

次に、本発明の実施例および比較例について説明する。

実施例1

メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20重量部、ステレン40重量部およびn-ブチルアクリレート40重量部からなるモノマー成分を共重合させてなる共重合体（数平均分子量約3000）の固形分50重量部のトルエン溶液200重量部に、アルミニウムトリ（アセチル

アセトナト）を30重量部配合し、均一に混合した後、更にアセチルアセトン20重量部を添加した。

実施例2

アクリロキシプロピルトリメトキシシラン10重量部およびn-ブチルメタクリレート80重量部からなるモノマー成分を共重合させてなる共重合体（数平均分子量約15000）の固形分50重量部のキシレン溶液200重量部に、アルミニウムトリ（アセチルアセトン）を50重量部配合し、均一に混合した後、更にベンゾイルアセトン50重量部を添加した。

実施例3

メタクリロキシプロピルトリn-ブチルメタクリレート30重量部、メチルメタクリレート35重量部およびn-ブチルアクリレート35重量部からなるモノマー成分を共重合させてなる共重合体（数平均分子量約7000）の固形分50重量部のトルエン溶液200重量部に、アルミニウムトリ（メチルアセトアセトナト）を10重量部配合

特開平3-244666 (4)

し、均一に混合した後、更にアセト酢酸メチル50重量部を添加した。

比較例1

実施例1におけるアルミニウムトリス〔アセチルアセテート〕30重量部をジメチルアミノピノーール5重量部及びアセチルアセトン20重量部を0重量部に代えた以外は実施例1と同様に行なった。

比較例2

実施例1におけるアルミニウムトリス〔メチルアセトアセテート〕をエチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート及びアセト酢酸メチル50重量部を0部に代えた以外は実施例1と同様に行なった。

比較例3

実施例1におけるアルミニウムトリス〔アセチルアセテート〕30重量部をパラトルエンスルホン部5重量部及びベンゾイルアセトン50重量部を0部に代えた以外は実施例1と同様に行なった。

性能試験結果

実施例および比較例で得た結晶膜に關し、その耐摩安定性およびそれらを塗膜として形成された塗膜の性能について試験し、その結果は表-1に示したとおりである。

試料	試験項目			
	1	2	3	4
耐摩安定性(例)	良好	良好	良好	良好
アルミ分率(%)	55	55	21	55
塗膜状態(例)	良好	良好	良好	良好
耐水率(例)	良好	良好	良好	良好
耐アルカリ性(例)	良好	良好	良好	良好
耐酸性(例)	良好	良好	良好	良好
耐熱性(例)	良好	良好	良好	良好
耐腐蝕性(例)	良好	良好	良好	良好

(※1) 耐摩安定性：各成分を均一に混合した組成物を塗膜に塗布し、密着して、30分で40日間貯蔵した後の状態を観た。

(※2) 耐熱性：塗膜が上昇しないうちに各組成物をめがき乾燥機に乾燥機が50℃になるように調整し、温度20℃、湿度75%で7日放置した後の塗膜について各種の試験を行なった。

(※3) アルミ分率：濃度調整に保持したトルエンに単離液を加え、4時間抽出した後の不溶物残存率(重量%)を観た結果である。

(※4) 塗膜状態：目視により観察した。

(※5) 耐水性：40℃の水浸水に16時間浸漬後の塗膜状態。

(※6) 耐アルカリ性：NaOH 10% (重量) 水溶液(25℃)に24時間浸漬し、乾燥させた塗膜状態。

(※7) 耐酸性：HCl 5% (重量) 水溶液(25℃)に24時間浸漬し、乾燥させた塗膜状態。

(※8) 耐腐蝕性：サンシャインウェデジャー

特開平3-244666 (5)

ター500時間後の全面のツヤおよびフクレなどの有無について調べた。

(※9) 耐衝撃性：デュボン衝撃試験器。

500gのおもりを全面に落下せしめ、塗膜にフクレ、ハガレなどの異常発生が認められない最大落下距離。

特許出願人 (140) 関西ペイント株式会社